

研究简报

少棘巨蜈蚣的化学组成

THE CHEMICAL COMPOSITION OF *Scolopendra subspinipes mutilans* L. KOCH

关键词: 少棘巨蜈蚣, 化学组成

Key words: Centipede, Chemical composition

在我国蜈蚣作为药用已有数百年历史,在《本草纲目》等古代及现代医药书籍中多有描述。使用者多为少棘蜈蚣。蜈蚣具有熄风解痉、消肿解毒等功效。动物实验表明对一些鼠类移植性肿瘤有抑制作用(中药研究所,1978),临床上与其它中药配伍治疗胃癌等亦收到良好效果(昌潍地区医院,1971;姜廷良,1977),对致病性皮肤真菌和结核杆菌等有很强抑制作用(周显章,1960;Ф. И. Ибрагимов, 1957),是一种值得进一步研究的药用动物。中药的功效基于其特有的化学组成,刘应泉等(1983)曾对蜈蚣油脂的挥发成份进行分析,其它方面的组成分析尚未见正式报道。目前引用的蜈蚣化学组成数据多源于国外一些近缘种及亚种研究结果的报道,与我国少棘蜈蚣有一定差异,因此我们较系统地分析了国产少棘蜈蚣的化学组成,以期对分析其药理作用有所帮助。

材料: 材料为我国江苏泰州产少棘巨蜈蚣(*Scolopendra subspinipes mutilans* L. Koch)。体长8—12 cm,活体每只重5—8克,干体1.5—3克。蛋白质凝胶电泳样品用活体蜈蚣匀浆水抽提液,其余各项分析样品为沸水处死、自然干燥蜈蚣全体粉末(共200条,约400克)。

实验用化学试剂均为国产分析纯。

方法与结果: 一、水份、残渣、蛋白质、脂肪及糖类测定 水份含量以干燥分析法测定,110℃干燥至恒重,供试样4.0克干粉。灼灼残渣用灼烧法,先于600℃灼灼碳化后加浓硫酸并于700℃灼灼至恒重,供试样1.0克。蛋白质含量为微量凯氏定氮法测定,供试样0.15克。总脂类用索氏抽提器以乙醚抽提,40℃干燥恒重后称量。样品量2.0克。还原糖为费林试剂热滴定法测定,总糖分析则先将样品用6*N*盐酸酸解成单糖,以6*N*氢氧化钠中和后用费林试剂热滴定,供试样各0.3克。以上结果列于表1。

二、游离氨基酸分析 取样品0.1克,经强碱水杨酸处理除去蛋白质及多肽,用氨基酸自动分析仪(LKB 4400)测定。结果见表2。

三、微量元素分析 取样品0.5克,用5 ml 浓硫酸及少量60%高氯酸加热消化,定容后以电感耦合等离子体原子发射光谱仪(IL-Plasma 200)测定,结果见表3。

四、挥发性脂肪酸测定 样品处理:蜈蚣干粉30克用200 ml 乙醚抽提,所得油脂用氢氧化钾水解皂化。皂化物经40%硫酸酸化后用乙醚抽提,得总脂肪酸。脂肪酸经甲醇回流处理,甲酯化为脂肪酸甲酯衍生物。分别用质谱及气相色谱分析。

色谱质谱计算机联用分析条件:美国色谱质谱计算机联用仪(Finnigan 4510),分析柱为SE-54,30 m石英弹性毛细管柱(美国J&W公司产品),柱温200℃,电子能量70 eV,倍增电压1400 V,灯丝电流0.25 mA,扫描周期1

本文1989年12月30日收到,1990年7月14日修回。

秒。各吸收峰使用 NIH/EPA/MSOD 计算机谱库 (美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库) 检索, 并参考有关文献对化合物加以确认。

气相色谱条件: 日本岛津 (GC-9A) 气相色谱仪, 分析柱为石英弹性毛细管柱 (FFAP 25 m × 0.25 mm), 柱温 200℃, 载气 N₂, 柱前压力 2 kg/cm², 分流比 20:1, 检测器 FID, 以标准样品 R_f 值及保留指数规律定性, C-R3A 微型计算机定量。

分析结果见表 4、图 1 及图 2, 表中峰号与图中峰号一致。

表 1 部分分析结果
Tab. 1. Part result of analysis

成分	含量(%)
水份	3.65
灼灼残渣	4.80
脂类	10.35
蛋白质	68.80
总糖	1.08
还原糖	0.60

表 2 游离氨基酸成份
Tab. 2. Components of free amino acids

氨基酸	含量(%)	氨基酸	含量(%)
Asp	0.160	Leu	0.024
Thr	—	Tyr	0.028
Ser	0.118	Phe	0.036
Glu	0.369	His	0.021
Pro	0.421	Lys	0.063
Gly	0.214	NH ₃	0.011
Ala	0.642	Arg	0.792
Val	0.003	Cys	0.241
Met	0.052	Trp	—
Ile	0.043	Total	3.236

表 3 微量元素含量
Tab. 3. Content of microelements

元素	含量(μg/g)	元素	含量(μg/g)
K	12.8 × 10 ³	Cu	4
Na	5.50 × 10 ³	Zn	438
P	9.40 × 10 ³	Cd	<0.01
Al	139	Hg	<0.08
Ca	840	As	<0.09
Fe	249	Cr	<0.04
Mg	915	Mn	<0.01
Ba	7	Pb	<0.05

表 4 挥发性脂类相对含量
Tab. 4. The relative content of volatile lipide

峰号	分子量	分子式	脂 肪 酸	含量(%)
1	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	正十四碳酸	0.84
2	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五碳酸	0.24
3	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	棕榈酸	17.77
4	254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	棕榈烯酸	3.44
5	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	十七碳酸	0.59
6	268	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	十七碳一烯酸	0.42
7	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	硬脂酸	6.08
8	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	油 酸	39.37
9	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚 油 酸	15.69
10	278	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	亚 麻 酸	6.98
11	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	花生酸	0.85
12	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	二十碳一烯酸	1.73
13	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	二十碳二烯酸	0.61
14	306	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	二十碳三烯酸	2.11
15	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	山 嵛 酸	0.81

五、蛋白质聚丙烯酰胺凝胶电泳分析 分离胶: 交联度 C = 2.6%, 凝胶浓度 T = 13.0%; 以 pH 8.9, 0.03 M Tris-HCl 缓冲液配胶; 浓缩胶: C = 2.6%, T = 3.6%, 以 pH 6.7, 0.005 M Tris-HCl 缓冲液配胶。电极液为 pH 8.3, 0.005 M Tris-Gly 缓冲液。电泳槽上槽接负极, 下槽接正极。

将活体蜈蚣 4 条加蒸馏水 20 ml 匀浆, 离心去除沉淀 (3500 r/min, 10 分钟), 取上清液分析。电流 12 mA, 固定液、染色液及脱色液分别为 10% 三氯乙酸、0.25% 考马斯亮兰及 7% 乙酸。结果见图 3。

讨论: 表 1、4 的数据表明, 蜈蚣的脂肪含量高, 组成复杂。挥发性脂类组成与刘应泉等分析结果略有不同。本实验除异十五碳酸及 14-甲基十六碳酸难以确定外, 其余 11 种都存在, 还检出了花生酸、二十碳一烯酸、二十碳三

烯酸和山萘酸等。含量较高者依次为油酸、棕榈酸、亚油酸、亚麻酸、硬脂酸和棕榈油酸等, 而刘所测棕榈酸含量低于亚油酸和亚麻酸。图中其它组分的吸收峰很多, 但含量较低难以鉴定。汽化温度 200°C 以前无吸收峰, 估计无八碳以下低分子量脂溶性挥发成份存在。

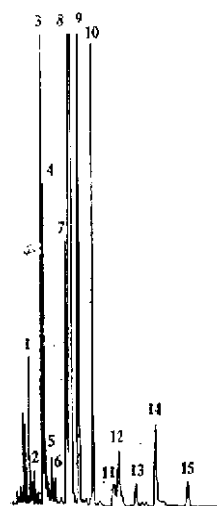


图1 挥发性脂类气相色谱图

Fig. 1. Gas chromatography spectrum of volatile lipids

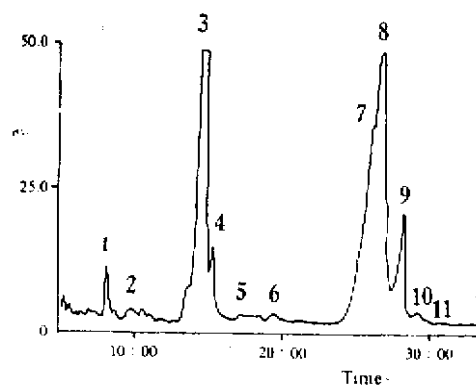


图2 脂肪酸质谱图

Fig. 2. Mass spectrogram of fatty acids

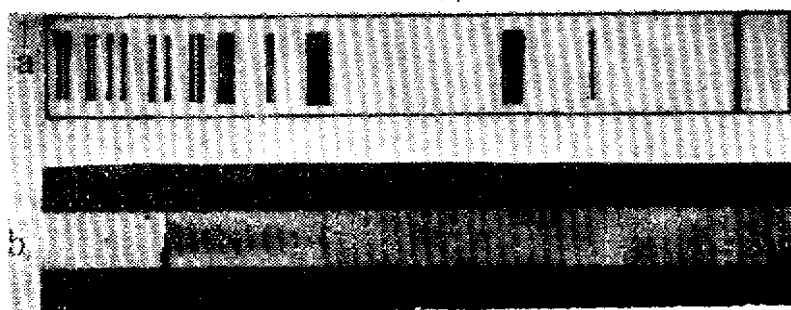


图3 蛋白质电泳图谱

Fig. 3. Electrophoresis spectrogram of proteins

a. Sketch b. Photograph

山东省昌潍地区医院(1971)曾用蜈蚣制成针剂和散剂治疗胃痛、肝病、食管癌及肺癌等。动物试验表明蜈蚣对鼠类移植性肿瘤 S_{180} 、子宫颈癌—14号等的抑制率大于30%〔中药研究所肿瘤组, 1978〕, 对小鼠肝癌瘤体面积抑制率为26%, 可使动物脾脏网状内皮细胞肥大和增生, 出现较多的多核巨细胞(姜廷良, 1977)。据调查, 食管癌高发区的土壤中缺乏Mg, 而Mg参与DNA及蛋白质合成等生理过程, 推测Mg的缺乏可能是病因之一; 胆汁酸及某些脂肪酸对结肠上皮细胞有毒性作用, 足量的Ca能与这些酸类结合成不溶性化合物并排出体外, 从而降低直肠癌发病的可能性; 食管癌、胃癌患者的血液中Zn含量很低, 采用补充Zn的方法对该类疾病有控制和治疗作用, Zn还可使致癌物引起动物的肿瘤发病率降为1/8(朱梅年, 1980; 沈海霖, 1985)。由表3可以看出Mg、Ca、Zn等元素含量很高, 是否与蜈蚣治癌的作用有关尚待进一步研究。

游离氨基酸的分析中, 除色氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺测不出外, 其余16种常见氨基酸都有。

蛋白质聚丙烯酰胺凝胶电泳图谱中只可辨别出15条带,有些谱带连在一起难以区分,组成极复杂。因电泳系统为碱性,电泳槽上端为电源负极,说明富含酸性蛋白质。

我们仅分析了少棘巨蜈蚣的一般化学组成,要解释蜈蚣的药理作用还待对其各种有效成分及毒素作进一步研究。

吴 刚 冉永禄 迟 程*
Wu Gang Ran Yonglu Chi Chen

叶文娟 凌沛深** 朱绍文 唐向辉
Ye Wenjuan Lin Peishen Zhu Shaowen Tong Xionghui

(中国科学院昆明动物研究所)
(*Kunming Institute of Zoology, Academia Sinica*)

* 云南中医学院硕士研究生。

** 江苏省泰州市凌晨蜈蚣研究所。